

ist mit dem von Dralle durch Einwirkung von Brom auf das Hämatoxylin in essigsaurer Lösung erhaltenen Dibromhämatoxylin muss die weitere Untersuchung lehren.

II. Monobromacetylbrasilin.

In gleicher Weise wie das Acetylhämatoxylin kann auch das Acetylbrasilin in essigsaurer Lösung durch Einwirkung von Brom in der Kälte in ein Monobromtetracetylbrasilin übergeführt werden.

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol, in welchem es bei weitem schwerer löslich ist als das Acetylbrasilin, in feinen, seideglänzenden Nadeln und schmilzt bei 203—204°.

Die Analyse ergab Folgendes:

| | Gefunden | Ber. für $C_{16}H_9BrO_5(C_2H_3O)_4$ |
|----|----------|--------------------------------------|
| C | 54.15 | 54.03 pCt. |
| H | 4.24 | 3.93 » |
| Br | 14.89 | 15.00 » |

Kalilauge verseift die Verbindung beim Erhitzen und löst das entstehende Brombrasilin wie das Brasilin mit rother Farbe.

Auch darin endlich verhält sich das Acetylbrasilin dem Acetylhämatoxylin ähnlich, dass bei Einwirkung des Broms auf dasselbe bei 100° schon die Bromirung weiter geht, und rothe Krystalle aus der Lösung ausgeschieden werden, die wahrscheinlich ein mehrfach bromirtes Brasilin sind. Die Untersuchung dieser gebromten Körper wird fortgesetzt. Desgleichen habe ich bereits seit längerer Zeit die Beziehungen des Hämatoxylin und Brasilins einerseits zu dem Hämatein und zum Brasilein andererseits zu untersuchen begonnen und behalte mir demnächstige, weitere Mittheilungen hierüber vor.

Göttingen, 20. März 1884.

174. Arthur Meyer: Ueber Lactosin, ein neues Kohlehydrat.
(Eingegangen am 22. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

O. Schmiedeberg (Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 12) beschrieb ein Kohlehydrat, welches dem aus Stärke dargestellten Dextrin in seinen äusseren Eigenschaften sehr ähnlich und wie dieses nur im amorphen Zustande bekannt ist, das Sinistrin. Dasselbe liefert bei Behandlung mit verdünnten Säuren Levulose und geringe Mengen eines inaktiven Zuckers, wodurch es sich von dem Dextrin wesentlich unterscheidet. Ich werde im Folgenden Mittheilungen über eine Substanz machen, welche dem Dextrin in ihren physikalischen Eigenschaften ebenfalls äusserst nahe steht und in physiologischer Beziehung

etwa dieselbe Rolle in der Pflanzenfamilie der Caryophyllaceen spielt wie das Inulin in der Pflanzenfamilie der Compositen. Auch der in Rede stehende Körper, welchen ich Lactosin nennen will, liefert bei der Spaltung keine Dextrose, sondern Lactose und eine neue, schwer krystallisirbare Zuckerart. Ausgezeichnet ist das Lactosin vor dem Dextrin und Sinistrin dadurch, dass es in Krystallen erhalten worden ist.

1. Darstellung des Lactosins.

Als Material zur Darstellung des Lactosins scheinen alle Caryophyllaceen dienen zu können, welche eine kräftige Wurzel besitzen; doch wird die Leichtigkeit der Reindarstellung des Kohlehydrates sehr von der Art der Pflanze abhängig sein, welche man benutzt. So war das Rohprodukt, welches ich aus der Wurzel von *Melandryum album* Grecke erhielt, viel unreiner als dasjenige, welches mir *Silene vulgaris* Grecke lieferte.

Silene vulgaris, eine in ganz Deutschland verbreitete, auf trockenen Rasenplätzen u. s. w. oft in grosser Menge vorkommende Pflanze, besitzt eine ziemlich dicke, leicht auf dem Reibeisen zu zerkleinernde Wurzel, welche vorzüglich im Herbste reich an Lactosin ist.

6000 g des durch Zerreiben erhaltenen Breies der im October gesammelten Wurzel von *Silene* wurde ausgepresst, wobei etwa 30 pCt. Saft resultirten. Dieser Saft wurde, um die grösste Menge der Proteinstoffe zu entfernen, mit dem gleichen Volumen Weingeist (von 95 Gewichtsprocenten) versetzt und 12 Stunden bei Seite gestellt. Von dem entstandenen Niederschlag wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und das Filtrat, mit dem dreifachen Volumen des ursprünglichen Saftes an Weingeist gemischt, 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Das Ausgeschiedene wurde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, auf dem Filter in wenig Wasser gelöst und mit so viel Weingeist versetzt, dass das Lactosin sich als zähe Masse ausschied, welche mit absolutem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Ausbeute an diesem Rohlactosin betrug 6.5 pCt. der frischen, etwa 20 pCt. der trocknen Wurzel.

Das Rohlactosin hinterliess beim Verbrennen 2.1 pCt. Asche. Es drehte in wässriger Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes stark rechts, $(\alpha)_D$ war gleich $+156^\circ$. Der Körper selbst reducirte Fehling's Lösung bei kurzem Kochen kaum. Der aus 1 Theil des Rohlactosins durch Inversion mit Salzsäure erhaltene Invertzucker reducirte etwa so stark wie 1 Theil Dextrose. Die wässrige Lösung des Rohlactosins schäumte beim Schütteln und gab mit Bleiessig eine geringe Trübung; es war ihm wahrscheinlich etwas Saponin beige-mischt.

Zur Reinigung des Rohproduktes wurden verschiedene Wege versucht. Von den vergeblich angewandten Methoden sei nur eine erwähnt. Die pulverisirte Substanz wurde mit 80procentigem Weingeist gekocht; die gesättigte, kochende Lösung wurde filtrirt und das Filtrat zum Erkalten bei Seite gestellt. Der Niederschlag, welcher entstand, war frei von Saponin, jedoch aschenreicher als das Rohprodukt, seine Drehung war höher als die des Rohlactosins. Eine wiederholt nach obiger Methode gereinigte Probe zeigte die specifische Rotation $+170$ und enthielt 6 pCt. Asche.

Zweckmässig erwies sich die Reinigung der Substanz durch Bleiessig. Eine wässrige Lösung des Rohlactosins wurde so lange mit Bleiessig versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Von diesem durch die Verunreinigungen hervorgebrachten Niederschlag wurde abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit einer genügenden Menge von Ammoniak versetzt und mit Bleizuckerlösung gefällt. Die in Wasser schwer lösliche Bleiverbindung des Lactosins wurde sorgfältig mit Wasser gewaschen und dann durch Schwefelwasserstoff zersetzt. So wurde eine verdünnte Lösung des gereinigten Lactosins erhalten, welche concentrirt und heiss mit Alkohol vermischt wurde. Das durch den Alkohol ausgefällte Lactosin wurde in wenig Wasser gelöst, filtrirt und zuerst auf dem Dampfbade eingetrocknet, dann über Schwefelsäure völlig ausgetrocknet.

Das so gereinigte Lactosin war aschenfrei. Es hatte alle chemischen Eigenschaften des unten beschriebenen krystallisirten Lactosins, besass aber ein geringeres Drehungsvermögen als das letztere. Die specifische Drehung der bei 110° getrockneten Substanz betrug $+168^{\circ}$. Dieses, gegenüber der Rotation des krystallisirten Lactosins, geringe Drehungsvermögen ist kaum auf Verunreinigungen der Substanz zurückzuführen, und es scheint fast, als existire der Körper, ebenso wie das Dextrin, in zwei Modificationen, welche hauptsächlich durch die Grösse ihres Rotationsvermögens differiren. Kocht man das gereinigte Lactosin mit Weingeist von 80 Volumenprocenten aus, so bleibt ein Produkt zurück, welches ein höheres Rotationsvermögen besitzt, als das gereinigte Lactosin; ebenso scheidet sich aus der kochend gesättigten, alkoholischen Lösung beim Erkalten Lactosin von höherer Rotation aus. Es wurde durch öfter wiederholte Behandlung des durch Bleiessig gereinigten Lactosins mit 80procentigem Weingeist ein Lactosin erhalten, dessen Rotationsvermögen $+190^{\circ}$ betrug.

Wurde Lactosin, dessen Drehungsvermögen $180-190^{\circ}$ betrug, ein bis drei Tage am Rückflusskühler mit einer zur völligen Lösung ungenügenden Menge 80procentigen Weingeistes gekocht (350 Theile Weingeist von 80 Vol.-pCt. lösen etwa 1 Theil Lactosin), so krystallisirte dasselbe in schön ausgebildeten, kleinen, glänzenden Kryställchen.

2. Eigenschaften des krystallisirten Lactosins.

Die farblosen Krystalle bilden schon mit wenig Wasser eine vollkommen klare Lösung, welche im verdünnten Zustande leichtflüssig, im concentrirten dicklich, wie Dextrinlösung, erscheint und wie Dextrinlösung klebt. Beim Eintrocknen der Lösung bleibt eine glasartige Masse zurück, welche jedoch bei langem Stehen über Schwefelsäure undurchsichtig und leicht zerreiblich wird. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche über der Flamme bläht sich der Körper auf und verbrennt nach Ausscheidung von blasiger Kohle.

a) Verhalten der wässerigen Lösung des Lactosins gegen Reagentien:

Essigsäures Blei giebt keinen Niederschlag.

Basisch essigsäures Blei giebt keinen Niederschlag.

Essigsäures Blei und Ammoniak bewirken sofort eine Fällung.

Kalkwasser lässt die Lösung klar.

Concentrirte Fehling'sche Lösung wird beim kurzen Kochen mit Lactosinlösung nicht reducirt.

Wenn man 0.5procentige Lactosinlösung mit Fehling's Lösung, welche mit dem 4fachen Volumen Wasser verdünnt ist, 7 Minuten lang zum Kochen erhitzt, so zeigt das Lactosin ein Reduktionsvermögen von 1.5, verglichen mit dem Reduktionsvermögen der wasserfreien Dextrose, welches dabei gleich 100 gesetzt ist.

b) Verhalten einer gesättigten Lösung des Lactosins in Weingeist von 50 Volumenprocenten:

Essigsäures Blei erzeugt in der weingeistigen Lactosinlösung keinen Niederschlag.

Bleiessig giebt einen Niederschlag.

Kalkwasser giebt einen Niederschlag.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Lactosins mit Alkohol bis zum Eintritt einer schwachen Trübung, und hebt man die letztere durch Zusatz von einigen Tropfen Wasser wieder auf, so bringt eine Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd in einem Weingeist, welcher ebenso viel Alkohol enthält wie die Lactosinlösung, in der letzteren einen Niederschlag hervor, welcher aus einer Kalium- oder Natriumverbindung des Lactosins besteht.

c) Krystallwassergehalt und elementare Zusammensetzung des Lactosins.

Die Krystalle lassen sich bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam über Schwefelsäure völlig trocknen. Sie besitzen nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine Zusammensetzung, welche sich durch die Formel $C_{36}H_{62}O_{31} + H_2O$ ausdrücken lässt.

Erhitzt man die Krystalle längere Zeit im trocknen Luftstrome bei 100° oder im Trockenkasten bei 110° , so verlieren sie das Krystallwasser. $C_{36}H_{62}O_{31} + H_2O$ soll beim Weggehen des Krystallwassers 3.5 pCt. Gewichtsverlust erleiden. Eine Probe der Krystalle verlor bei 100° 3.3 pCt., eine andere Probe verlor bei 110° 3.4 pCt. Wasser. Die Zusammensetzung der wasserfreien Krystalle stimmt mit derjenigen, welche das Lactosin zeigt, wenn man es erst in Wasser löst, dann im Dampfbade und zuletzt bei 110° wieder trocknet. Die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ fordert folgenden Procentgehalt an Kohlen- und Wasserstoff:

| | |
|---|------------|
| C | 43.64 pCt. |
| H | 6.27 » |

Eine Portion ganz reiner, wasserfreier Krystalle lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

| | |
|---|------------|
| C | 43.40 pCt. |
| H | 6.32 » |

Eine Probe aschenhaltiger Krystalle (0.75 pCt. Asche), welche zum Vergleich aus Rohlactosin, durch Behandlung mit Alkohol, hergestellt war, ergab als Resultate zweier Analysen folgende, für aschenfreie Substanz berechnete Zahlen:

| | | |
|---|-------|------------|
| C | 43.32 | 43.28 pCt. |
| H | 6.5 | 6.45 » |

d) Rotationsvermögen des Lactosins. Das spezifische Drehungsvermögen der in Wasser gelösten, krystallwasserfreien, reinen Substanz, $C_{36}H_{62}O_{31}$, berechnete sich nach den folgenden Daten auf $+ 211.7^{\circ}$.

$$\begin{aligned}
 p &= 2.907 \\
 \alpha &= + 12.47 \text{ (bei } 16^{\circ}\text{)} \\
 l &= 2 \\
 d \frac{17.5}{4} &= 1.01283 \\
 (\alpha)_D &= \frac{100 \alpha}{l \cdot p \cdot d} \\
 (\alpha)_D &= + 211.7^{\circ}
 \end{aligned}$$

Die aschenhaltige Substanz, deren Elementaranalyse oben gegeben ist, zeigte die spezifische Rotation $+ 217$ (berechnet auf aschenfreies Lactosin). Das Lactosin dreht also verhältnissmässig stark, sein Rotationsvermögen übersteigt dasjenige, welches das am stärksten drehende Dextrin zeigt, kommt demselben aber sehr nahe. Das Rotationsvermögen scheint von der Temperatur wenig abhängig zu sein. Birotation konnte nicht constatirt werden.

3. Inversion des Lactosins.

Nach verschiedenen Versuchen stellte sich folgendes Inversionsverfahren als zweckmässig heraus:

1 Theil Lactosin wurde in 100 Theilen Wasser gelöst, 1 Theil concentrirte Schwefelsäure zugefügt und das Gemisch 4 Stunden hindurch am Rückflusskühler gekocht. Nach einer Stunde Kochdauer war stets etwa die Hälfte des Lactosins invertirt, dann schritt die Umwandlung langsamer vor. Die Flüssigkeit färbte sich bei der Inversion kaum gelblich. Das specifische Rotationsvermögen des durch Baryt von der Säure befreiten Invertzuckers betrug $+ 48.9^{\circ}$.

$$l = 2$$

$$\alpha = 5.3 \text{ (bei } 17.5^{\circ}\text{)}$$

$$k = 2.705$$

$$v = 50$$

$$(\alpha)_D = \frac{\alpha \cdot v}{l \cdot k}$$

$$(\alpha)_D = + 48.9^{\circ}$$

Das Reduktionsvermögen des Invertzuckers war nur sehr wenig geringer als dasjenige der Dextrose; es betrug 99, wenn das Reduktionsvermögen der wasserfreien Dextrose als 100 angenommen wurde.

a) Untersuchung des Invertzuckers.

Eine grössere Quantität des Lactosins wurde invertirt. Die Invertzuckerlösung wurde durch Baryumcarbonat von der Schwefelsäure befreit, zur Syrupconsistenz eingedampft und mit Methylalkohol verdünnt. Die filtrirte Lösung wurde über Schwefelsäure in den Exsiccator gestellt. Nach einigen Tagen hatte sich ein Krystallmehl ausgeschieden, welches auf ein Filter gebracht und mit Methylalkohol ausgewaschen wurde. Das Gewicht der ausgeschiedenen Krystalle betrug etwa 45 pCt. des Gewichts vom angewandten Lactosin. Das Krystallmehl wurde in 80procentigem Aethylalkohol gelöst und über Schwefelsäure wieder zur Krystallisation gebracht. Die entstandenen Krystalle waren völlig weiss und zeigten Aehnlichkeit mit denjenigen der Lactose aus Milchzucker. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, stimmten in der That ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften mit denjenigen der Lactose überein.

α) Ueber die aus Lactosin erhaltene Lactose. Aus Milchzucker hergestellte Lactose schmolz bei 166° , ebenso der aus Lactosin erhaltene Zucker. Mit reiner Hefe ging sowohl die Milchzuckerlactose als die Lactosinlactose bei 30° in langsame Gärung über, und beide Zucker lieferten genau so viel Kohlensäure wie die Dextrose. Wurden Krystalle von Milchzucker- oder Lactosinlactose in 50procentigem Weingeist gelöst und wurde die Lösung mit einem Gemisch aus 1 Volum absolutem Alkohol und 1 Volum Bleiessig versetzt, so ent-

stand ein weisser Niederschlag; Dextrose gab unter denselben Umständen keine Fällung.

Das spezifische Drehungsvermögen des bei 110° getrockneten Zuckers berechnete sich aus den folgenden Daten zu + 81.2°:

$$p = 4.6822$$

$$d \frac{17.5}{4} = 1.0174$$

$$l = 2$$

$$\alpha = + 7.73 \text{ (bei } 17.5^{\circ}\text{)}$$

$$(\alpha)_D = \frac{100 \alpha}{l \cdot p \cdot d}$$

$$(\alpha)_D = + 81.2.$$

Nach Meissl's Formel berechnet sich aus obigen Angaben das Rotationsvermögen der Milchzuckerlactose auf + 80.1. Die Differenz zwischen beiden Zahlen ist als sehr unbedeutend anzusehen, wenn man berücksichtigt, wie sehr man bei den Kohlehydraten bezüglich der Reindarstellung der Substanzen von den Beimengungen abhängig ist, die in den Mutterlaugen vorhanden sind.

Auch das Reduktionsvermögen des Zuckers stimmt sehr gut mit den besten Angaben, welche über die Reduktionsfähigkeit der Milchzuckerlactose existiren.

Der Versuch zur Bestimmung des Reduktionsvermögens wurde in folgender Weise ausgeführt: 0.38 g des Zuckers wurden in 100 ccm Wasser gelöst. 20 ccm Fehling'sche Lösung wurden mit 80 ccm Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt, mit 29,4 ccm der Zuckerlösung versetzt und 7 Minuten im Kochen erhalten. Es erfolgte durch diese Zuckermenge genaue Reduktion der Kupferlösung, von welcher 20 ccm 0.104 g wasserfreie Dextrose zur Reduktion bedurften. Daraus berechnet sich das Reduktionsvermögen der Lactosinlactose auf 93.1, während Soxhlet 92.9 für Milchzucker angiebt.

β) Ueber den anderen Bestandtheil des Invertzuckers. Etwa die Hälfte des Invertzuckers bestand also aus Lactose. Die nach Abscheidung der Lactose zurückgebliebene Mutterlauge lieferte beim Verdampfen einen hygroskopischen Syrup, aus welchem sich keine Krystalle mehr erhalten liessen. Das Rotationsvermögen der eingetrockneten Mutterlauge war bedeutend geringer als dasjenige der Lactose.

Wurde der Syrup mit 95 procentigem Alkohol ausgekocht, so dass etwa noch die Hälfte der Trockensubstanz zurückblieb, so ging ein Zucker in Lösung, dessen spezifische Drehung ungefähr + 17° betrug.

Berücksichtigt man, dass etwa 45 pCt. Ausbeute an Lactose erhalten wurden und dass die spezifische Drehung des gesammten Invertzuckers zu + 48.9° bestimmt wurde, so liegt die Vermuthung nahe, dass 1 Molekül Lactosin durch Säuren in 1 Molekül Lactose, deren

Rotation $+ 81.2^{\circ}$, und 1 Molekül eines optisch indifferenten Zuckers, dessen Drehungsvermögen etwa $+ 17^{\circ}$ beträgt, gespalten wird. Ob diese Annahme richtig ist, lässt sich erst entscheiden, wenn es gelingt, den zweiten Zucker krystallisirt zu erhalten. Versuche, welche ich mit dem Reste meines Materials angestellt habe, scheinen zu zeigen, dass der Zucker krystallisirt, wenn man seine alkoholische Lösung lange Zeit über Kalk stehen lässt. Ich gedenke im nächsten Herbste wiederum Lactosin darzustellen und die Frage weiter zu verfolgen.

Pharmaceut. Institut der Universität Strassburg, 17. März 1884.

175. A. G. Ekstrand: Zur Kenntniss des Dioxyretistens.

(Eingegangen am 24. März 1884.)

Anlässlich der Mittheilung des Hrn. Dr. E. Bamberger¹⁾ über Reten, glaube ich einige Beobachtungen über das Dioxyretistin mittheilen zu sollen, die schon vor mehreren Jahren gemacht worden sind und für die weiteren Untersuchungen Bamberger's wahrscheinlich etwas Interesse beanspruchen können. Gerade von dem Gedanken geleitet, dass das Dioxyretisten von chinonartiger Natur wäre und in seinen Verhältnissen mit dem Phenantrenchinon vieles Gemeinsames hätte, habe ich die Einwirkung des Baryumhydrates näher studirt und dabei gefunden, dass meine früheren Angaben über die dabei entstehenden Produkte berichtigt werden müssen. Einige Analysen des mehrmals umkrystallisirten, bei $191-192^{\circ}$ schmelzenden Körpers lassen nur die Wahl zwischen den beiden Formeln $C_{32}H_{28}O_4$ und $C_{32}H_{26}O_4$, wie sich aus folgenden Zahlen ergibt:

| | Gefunden | | Berechnet für | |
|---|----------|------|-------------------|-------------------|
| | | | $C_{32}H_{28}O_4$ | $C_{32}H_{26}O_4$ |
| C | 81.0 | 80.8 | 80.7 | 81.0 pCt. |
| H | 5.9 | 5.7 | 5.9 | 5.5 » |

Ob die eine oder andere dieser Formeln die richtige ist, kann durch Analyse nicht entschieden werden. Doch scheint mir das Verhalten des Körpers zu Baryumhydrat in der Hitze mehr für die Formel $C_{32}H_{26}O_4$ zu sprechen, wie weiter unten hervorgehen wird.

Das Dioxyretisten wurde mit dem 10fachen Gewichte wasserfreien Baryumhydrates destillirt, und das Destillat, ein Gemenge aus Oel und Krystallen, wurde durch Absaugen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist in seine Bestandtheile zerlegt.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 453.